

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.07.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 04.02.94 Bulletin 94/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme dite: SEPAREX —  
FR.

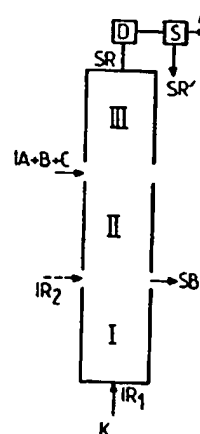
⑦2 Inventeur(s) : Nicoud Roger-Marc, Perrut Michel et  
Hotier Gérard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Michel Bruder.

⑤4 Procédé et dispositif industriels de fractionnement de mélanges de composants par chromatographie.

⑤7 Dispositif de fractionnement chromatographique présentant  $n$  colonnes en série et en boucle, au moins  $2k$  points d'injection et  $kq$  points de soutirage, la boucle étant formée de zones (0, I, II, III, IV), au moins un point ( $IR_1$  ou  $IR_2$ ) d'injection d'éluant, au moins un point ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) d'injection du mélange, au moins un point de soutirage de raffinat ( $SA$ ), au moins un point de soutirage d'extraît ( $SB$ ,  $SC$ ), un dispositif décalant dans le temps vers l'aval les points d'injection et de soutirage, l'injection de l'éluant étant assurée pour que les pressions dans les zones restent supérieures à la pression critique, la pression décroissant par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant jusqu'au point de soutirage de recyclage, le nombre de zones étant au moins égal à  $q+1$ . Procédé mis en œuvre dans ce dispositif.



La présente invention se rapporte à un procédé et à un dispositif industriel de fractionnement de mélanges de composants de préférence liquides, mais aussi solides ou gazeux, par chromatographie, l'éluant utilisé étant à pression  
5 supercritique, c'est-à-dire un fluide en état supercritique ou un liquide subcritique, c'est-à-dire à température subcritique, mais à pression supercritique.

La demande de brevet français 92.05304 du 29 Avril 1992 décrit un procédé et un dispositif de fractionnement  
10 chromatographique de mélanges de  $p$  composants en  $p$  composants ou  $q$  coupes,  $q$  étant inférieur à  $p$ , dispositif présentant un ensemble de  $n$  colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée présentant  $2k$  points d'injection et  $kq$  points de soutirage, alternés entre eux le long de la série de  
15 colonnes ou tronçons,  $k$ ,  $n$ ,  $p$ , et  $q$  étant des entiers, caractérisé par le fait que la boucle est formée de zones chromatographiques successives (I, II, III, IV) constituées par au moins un tronçon de colonne ou une colonne ( $1, 2, j, j+1, j+2, l, l+1, l+2, m, m+1, m+2, n$ ), au moins point (IE)  
20 entre deux zones servant à l'injection de l'éluant, au moins un point (IM) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage d'extrait (SE) en aval, dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection d'éluant (IE) et au  
25 moins un point de soutirage de raffinat (SR) en aval de chaque point d'injection du mélange (IM) ou des composants, un dispositif permettant de décaler dans le temps les points d'injection (IE, IM) et de soutirage (SE, SR) d'au moins un tronçon ou une colonne vers l'aval (IE', IM', SE', SR') et  
30 d'injecter l'éluant à une pression supérieure à la pression

critique de l'éluant, suffisante pour que les pressions dans toute la boucle soient supérieures à la pression critique.

Si l'on se reporte à la figure 1 ci-jointe reprenant l'essentiel de la figure 2 de ladite demande antérieure, on  
5 peut résumer comme suit les caractéristiques du procédé dans le dispositif au cours d'un cycle, c'est-à-dire entre deux décalages successifs

k : compresseur de recyclage ;

IR : injection de recyclage (et/ou d'éluant neuf) ;

10 Etage I : désorption du ou des composants les plus adsorbés ;  
SB : soutirage d'extract (le ou les composants les plus adsorbés) ;

Etage II : désorption du ou des composants les moins adsorbés et rétention du ou des composants les plus adsorbés ;

15 IA+B : injection du mélange de composants ;

Etage III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption du ou des composants les plus adsorbés ;

SA : soutirage de raffinat (le ou les composants les moins adsorbés) ;

20 Etage IV ; rétention du ou des composants les moins adsorbés ;

SR : soutirage de recyclage vers le compresseur K.

Ces diverses étapes de procédé sont obtenues grâce à la décroissance de la pression d'éluant par paliers d'amont en aval et au système dit de chromatographie à contre-courant  
25 simulé, les diverses entrées d'injection et sorties de soutirage étant décalées périodiquement vers l'aval, ce qui équivaut à un décalage du garnissage solide vers l'amont (à contre-courant).

Les exemples de cette demande antérieure se rapportent au fractionnement en deux coupes bien que la demande envisage la généralisation à q coupes et/ou p composants.

Or, l'art antérieur connaît des systèmes de fractionnement chromatographique à contre-courant simulé. On citera en particulier le brevet français n°2 651 149 du 28 Août 1989 au nom de l'Institut Français du Pétrole.

A la figure 2 de la présente demande, on a représenté schématiquement le dispositif décrit par ce brevet en adoptant les références de la demande antérieure ci-dessus mentionnée, pour faciliter les comparaisons. On peut résumer comme suit les caractéristiques du procédé :

IS<sub>1</sub> : injection du solvant fort S<sub>1</sub> ;

IR<sub>1</sub> : injection de recyclage en début de cycle (entre deux décalages successifs);

Etage 0 : désorption du ou des constituants les plus adsorbés;

SC : soutirage d'extract E<sub>2</sub> c'est-à-dire du ou des constituants les plus adsorbés et la majeure partie du solvant fort S<sub>2</sub>;

IS<sub>2</sub> : injection du solvant faible S<sub>2</sub> ;

IR<sub>2</sub> : injection de recyclage en fin de cycle ;

Etage I ; désorption du ou des constituants moyennement adsorbés et rétention du ou des constituants les plus adsorbés;

SB : soutirage d'extract E<sub>1</sub>, c'est-à-dire du ou des constituants moyennement adsorbés et d'une partie du solvant faible S<sub>2</sub> ;

Etage II : désorption du ou des constituants les moins adsorbés et rétention du ou des constituants moyennement adsorbés et les plus adsorbés ;

IA+B+C : injection du mélange de constituants ;

Etage III : adsorption des constituants fortement ou moyennement adsorbés et désorption des composés, les moins adsorbés ;

5 SA : soutirage de raffinat R, c'est-à-dire du ou des constituants les moins adsorbés et d'une partie du solvant faible  $S_2$  ;

Etage IV : adsorption de constituants les moins adsorbés ;

10 SR : soutirage de recyclage vers  $IR_1$ ,  $IR_2$  par l'intermédiaire d'un compresseur K.

Ce système inclut le contre-courant simulé mais n'envisage que deux niveaux de pression, correspondant, dans le cas supercritique, au solvant fort et au solvant faible. Comme on le verra dans les exemples comparatifs mentionnés ci-  
15 après, les rendements ne sont pas pleinement satisfaisants et l'expérience montre que débiter des fluides à pressions différentes en un même point ( $IS_1+IR_1$  et  $IS_2+IR_2$ ) pose de graves problèmes technologiques.

La présente invention a pour objet des  
20 perfectionnements à la demande antérieure de la déposante citée et commentée plus haut et, entre autres buts, de résoudre les problèmes non résolus par l'art antérieur et notamment par le brevet ci-dessus cité, en simplifiant la conception, et en augmentant sa fiabilité et son rendement.

25 La présente invention a essentiellement pour objet un procédé et des dispositifs de fractionnement chromatographique de mélanges de p composants en p composants ou q coupes, q étant inférieur à p, un dispositif présentant un ensemble de n colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle  
30 fermée, présentant au moins 2k points d'injection et kq points

de soutirage répartis le long de la série de colonnes ou de tronçons,  $k$ ,  $n$ ,  $p$  et  $q$  étant des entiers, la boucle étant formée de zones chromatographiques successives (O, I, II, III, IV) constituées chacune par au moins une colonne ou un tronçon ( $C_k$  ou  $C_{k+1}$ ), au moins un point ( $IR_1$  ou  $IR_2$ ) entre deux zones servant à l'injection d'éluant, au moins un point ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage de raffinat (SA) en aval dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection de mélange ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ), au moins un point de soutirage d'extraît (SB, SC) en aval de chaque point d'injection d'élément ( $IR_1$ ,  $IR_2$ ), un dispositif permettant de décaler dans le temps vers l'aval les points d'injection ( $IR_1$ ,  $IR_2$ ,  $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) et de soutirage (SA, SB, SC) d'au moins un tronçon ou colonne, l'injection de l'éluant étant assuré à une pression supérieure à sa pression critique de sorte que les pressions dans les zones (O, I, II, III, IV) restent supérieures à cette pression critique, caractérisé par le fait que la pression décroît par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant ( $IR_1$ ) jusqu'au point de soutirage de recyclage (SR), le nombre de zones (O, I, II, III, IV) étant au moins égal à  $q+1$ .

Selon une forme de réalisation préféré de l'invention, le point de soutirage de raffinat le plus en aval (SA) est immédiatement suivi par un système de détente et de séparation de la totalité de l'éluant et des composants les moins adsorbés et par un dispositif de remise en pression de l'éluant (K) pour réinjection en amont du point de soutirage d'extraît (SC, SB) le plus amont, ce qui permet de supprimer la zone IV.

Selon une autre variante de réalisation, au moins un autre point d'injection d'éluant ( $IR_2$ ) est prévu entre une zone à pression élevée (O) et la suivante (I).

5 Pour mieux faire comprendre les caractéristiques techniques et les avantages de la présente invention, on va en décrire des exemples de réalisation étant bien entendu que ceux-ci ne sont pas limitatifs quant à leur mode de mise en oeuvre et aux applications qu'on peut en faire.

10 On se reportera aux figures suivantes qui représentent schématiquement :

La figure 1 un dispositif conforme à la demande française n°92.05304 au nom de la demanderesse ;

La figure 2 est un dispositif conforme au brevet français n°2 651 149 au nom de l'Institut Français du Pétrole ;

15 Les figures 3, 4 et 5, trois variantes de dispositifs conformes à la présente invention ;

La figure 6, le montage de deux zones, colonnes ou tronçons de colonnes conformes à la présente invention.

20 Dans tous les dispositifs antérieurs, on a utilisé des compresseurs. Selon l'invention, comme l'illustreront les exemples suivants, on peut utiliser des compresseurs et/ou des pompes, étant entendu que ces dispositifs de compression doivent être accompagnés des systèmes de conditionnement du fluide à l'amont et à l'aval selon les règles de l'art  
25 classiquement utilisées.

#### EXEMPLE 1

On se reportera à la figure 3 où l'on a repris les mêmes références qu'aux figures précédentes avec la même signification. Les caractéristiques du procédé sont les  
30 suivantes :

- K : compresseur ou pompe ;
- IR<sub>1</sub> : injection de recyclage (et/ou de solvant frais) ;
- O : désorption du ou des composants les plus adsorbés et rétention des autres composants ;
- 5 SC : soutirage du ou des composants les plus adsorbés (extrait E<sub>2</sub>) ;
- IR<sub>2</sub> : injection éventuelle de recyclage ;
- I : désorption du ou des composants moyennement adsorbés et les moins adsorbés et rétention du ou des autres composants
- 10 les plus adsorbés ;
- SB : soutirage du ou des composants moyennement adsorbés ;
- II : désorption du ou des composants les moins adsorbés (extrait E<sub>1</sub>), et rétention des autres composants ;
- IA+B+C : injection du mélange de composants ;
- 15 III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption du ou des composants les plus adsorbés ;
- SA : soutirage du ou des composants les moins adsorbés (raffinat R) ;
- IV : adsorption du ou des composants les moins adsorbés ;
- 20 SR : soutirage de recyclage.

Dans cet exemple, on utilise également la technique du contre-courant, mais la pression est modulée à raison d'au moins un palier entre deux soutirages successifs, pression diminuant au moins à chaque soutirage. Comme on le verra dans

25 les exemples chiffrés donnés plus loin.

#### EXEMPLE 2

On se reportera ici à la figure 4, où les caractéristiques du procédé sont les suivantes :

- K : compresseur ou pompe ;
- 30 IR<sub>1</sub> : injection de recyclage (et/ou de solvant frais) ;



- O : désorption du ou des composants les plus adsorbés et rétention des autres composants ;
- SC : soutirage du ou des composants les plus adsorbés (extrait  $E_2$ ) ;
- 5 IR<sub>2</sub> : injection éventuelle de recyclage ;
- I : désorption du ou des composants moyennement adsorbés et les moins adsorbés et rétention du ou des composants les plus adsorbés ;
- SB : soutirage du ou des composants moyennement adsorbés
- 10 (rétentat R) ;
- II : désorption du ou des composants les moins adsorbés (extraits  $E_1$ ), et rétention des autres composants ;
- IA+B+C : injection du mélange de composants ;
- III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et
- 15 adsorption des autres composants ;
- SR : soutirage de recyclage ;
- D : détente (par exemple par vanne) ;
- S : Etage de séparation solvant/composants, en majorité les moins adsorbés A ;
- 20 SR' : recyclage du solvant détendu via le compresseur ou la pompe K.

On travaille ici à pression modulée à raison d'au moins un palier de pression entre deux soutirages ou séparations successifs, la pression diminuant au moins à chaque soutirage.

25 On constate que, dans cet exemple, la purification du solvant est assurée par cette séparation qu'entraîne la détente, et que l'on simplifie l'appareillage en supprimant la zone IV de l'exemple 1 (figure 3) et de l'art antérieur (figure 2).

EXEMPLE 3

De même, en partant (figure 1) de la technique mise en oeuvre dans la demande antérieure déposée en France par la demanderesse, on peut en simplifier la conception et le  
5 fonctionnement dans les conditions suivantes. On se reportera à la figure 5.

K : compresseur ou pompe ;

IR<sub>1</sub> : injection de recyclage (et/ou de solvant frais)

I : désorption du ou des composants les plus adsorbés ;

10 SB : soutirage du ou des composants les plus adsorbés (extrait E) ;

·FI : désorption du ou des composants les moins adsorbés et rétention du ou des composants les plus adsorbés ;

IA+B+C : injection du mélange de composants ;

15 III : désorption du ou des composants les moins adsorbés et adsorption du ou des composants les plus adsorbés ;

SR : soutirage de recyclage ;

D : détente (par exemple par vanne) ;

S : étage de séparation solvant/composants, en majorité les  
20 moins adsorbés A ;

SR' : recyclage du solvant détendu et purifié vers la pompe P.

On travaille ici dans des conditions équivalentes de celles de l'exemple 1. On notera que, par rapport à la technique antérieure de la demanderesse illustrée par la  
25 figure 1, le dispositif et son exploitation sont simplifiés, la zone IV étant supprimée. La pression est modulée par paliers décroissants à raison d'au moins un, entre soutirage et séparation.

EXEMPLE 4 : Fractionnement d'un mélange de dérivés du  
30 naphthalène.

Le mélange à fractionner est constitué de 1-méthylnaphtalène (33% en masse), 2-méthylnaphtalène (33% en masse) et de composés plus lourds assimilables aux isomères du triméthylnaphtalène (33% en masse).

5 L'appareil est réalisé comme décrit ci-dessus à l'exemple 1 (figure 2), comprenant quinze colonnes ou tronçons chromatographiques qui sont des cylindres de 30 cm de longueur et de 6 cm de diamètre remplis d'une phase stationnaire constituée de particules de silice greffée octadécyle (RP 18)  
10 d'un diamètre moyen de l'ordre de 35 micromètres, connectés en série avec le système de vannes et compresseur décrit ci-dessous.

L'éluant est constitué de dioxyde de carbone pur. Aucun échangeur de chaleur n'est disposé en série entre les  
15 colonnes. Plusieurs modes de fonctionnement selon le procédé faisant l'objet de l'invention ont été mis en oeuvre selon le régime isocratique (pression constante dans les cinq zones voisine de 146 bars, température égale à 40°C) d'une part, le régime à deux états de pression selon le brevet n°2 651 149,  
20 (zone 0 et zones I, II, III, et IV) et selon le régime à modulation de pression décrit dans la présente invention d'autre part.

EXEMPLE 4a : (comparatif)

- régime isocratique à pression constante (146 bars),  
25 température constante (40°C) et donc masse volumique de l'éluant constante ( $750 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ;

- Nombre de colonnes ou tronçons par zone : 3

La perte de charge dans les colonnes ou tronçons étant très faible, le régime peut être considéré comme isocratique  
30 et isotherme :

11

- La période de décalage est de 8 minutes ;
- Débits et compositions des entrées/sorties ;

5	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
	Débit massique kg/h	12,0	46,0	0	1,60	2,0	2,40	9,20
10	CO <sub>2</sub> kg/h	12,0	46,0	0	1,45	1,96	2,34	9,15
	<u>Produits</u>							
	Débit kg/h	0	0	0	0,15	0,042	0,059	0,049
	<u>Composition</u> <u>% masse</u>							
15	2-méthyl- naphthalène	-	-	-	33	90	13,7	8,8
	1-méthyl- naphthalène	-	-	-	33	6,7	69,1	13,3
	triméthyl- naphthalènes	-	-	-	33	3,28	17,2	77,9
20								

EXEMPLE 4b (Comparatif)

- Régime à deux états du solvant (solvant "fort", solvant "faible" au sens du brevet n°2 651 149 :
- Nombre de colonnes ou tronçons de colonnes par zone : 3
- Régime : quasi isotherme au voisinage de 40°C :
- Période de décalage : 10 minutes ;
- Pression dans la zone 0 (solvant fort) : 253 bars ;
- 30 Masse volumique de l'éluant : 900 kg.m<sup>-3</sup>

12

- Pression dans les zones I, II, III et IV

(solvant faible) : 146 bars

Masse volumique de l'éluant :  $750 \text{ Kg.m}^{-3}$

- Débits et compositions des entrées/sorties :

5

Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
10 Débit massique kg/h	5	39,0	0	1,6	2,0	2,40	2,20
CO <sub>2</sub> kg/h	5	39,0	0	1,45	1,96	2,34	2,15
<u>Produits</u>							
Débit kg/h	0	0	0	0,15	0,041	0,060	0,049
15 <u>Composition</u> <u>% masse</u>							
2-méthyl- naphtalène	-	-	-	33	92,2	16,0	5,3
1-Méthyl- naphtalène	-	-	-	33	6,8	68,9	11,7
20 triméthyl- naphtalènes	-	-	-	33	1,0	15,1	83,0

25

EXEMPLE 4c :

- Régime à modulation de pression conforme à la  
présente invention ;

- Régime quasi isotherme au voisinage de 40°C :

30

- Période de décalage : 8 minutes :

. 13

## - Caractéristiques des zones :

Zone 0 : 3 colonnes de pression 212 bars : masse volumique du solvant :  $850 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

5 Zone I : 3 colonnes ; pression 146 bars ; masse volumique du solvant :  $780 \text{ kg.m}^{-3}$

Zone II : 3 colonnes ; pression 146 bars ; masse volumique du solvant :  $750 \text{ kg.m}^{-3}$

Zone III : 3 colonnes ; pression 131 bars ; masse volumique du solvant :  $710 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

10 Zone IV : 3 colonnes ; pression 128 bars ; masse volumique du solvant :  $700 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

## - Débits et compositions des entrées/sorties :

15	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
	Débit massique kg/h	2	39,0	0	2,2	1,2	0,5	2,5
20	CO <sub>2</sub> kg/h	2	39,0	0	2,05	1,15	0,46	2,454
	<u>Produits</u>							
	Débit kg/h	-	-	0	0,15	0,050	0,054	0,045
	<u>Composition</u> <u>%. masse</u>							
25	2-méthyl- naphtalène	-	-	-	33	98,5	1,6	1,4
	1-méthyl- naphtalène	-	-	-	33	1,1	92,7	1,5
	triméthyl- naphtalènes	-	-	-	33	0,4	5,7	97,1

30

On constate que les performances sont nettement supérieures dans le cas de la modulation de pression par rapport à celles obtenues dans les deux autres cas (4a et 4b).

EXEMPLE 5: Fractionnement d'un mélange de  
5 bromothiophènes

Le mélange à fractionner est constitué de 2,5-dibromothiophène (33% en masse, de 3,4 dibromothiophène (33% en masse) et de 2,3,4,5-tétrabromothiophène (33% en masse).

10 L'appareil est identique à celui utilisé dans l'exemple précédent et à l'exemple 1 (figure 3).

L'éluant utilisé est le trifluorobrométhane ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ) dont les coordonnées critiques sont 39,7 bars et 67°C. Plusieurs modes de fonctionnement de l'appareillage et selon  
15 le procédé faisant l'objet de l'invention ont été mis en oeuvre selon le régime isocratique (pression constante dans les cinq zones voisines de 70 bars, température égale à 80°C) d'une part, selon le régime à deux états de pression selon le brevet n°2 651 149 (zone 0 et zones I, II, III et IV), et  
20 d'autre part selon le régime à modulation de pression décrit dans la présente demande.

Dans les exemples ci-dessous, les zones comprennent les nombres de colonnes suivants : zone 0 : une : zone I : trois ; zone II : cinq : zone III : cinq : zone IV : une. La période  
25 de décalage est fixée à 3,3 minutes dans tous les cas.

EXEMPLE 5a : Comparatif

- régime isocratique à pression constante (70 bars), température constante (80°C), masse volumique de l'éluant constante ( $1050 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ;

15

- La perte de charge dans les colonnes ou tronçons étant très faible, le régime peut être considéré comme isocratique et isotherme ;

- Débits et concentrations des entrées/sorties :

5

10

15

20

Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
Débit massique kg/h	73	120	0	14	15	15	57
CF <sub>3</sub> Br kg/h	73	120	0	13	17,67	14,6	56,73
<u>Produits</u>							
Débit kg/h	0	0	0	1	0,33	0,40	0,27
<u>Composition</u> <u>% masse</u>							
2,5 dibromot	-	-	-	33	93	3,3	5,9
3,4 dibromot	-	-	-	33	2,3	80	3,1
2,3,4,5, tétrabromot	-	-	-	33	4,7	16,7	91,0

25

#### EXEMPLE 5b (comparatif)

- Régime à deux états de l'éluant, isotherme à 80°C ;

- Zone 0 (solvant fort): pression 100 bars, masse volumique de l'éluant : 1280 kg.m<sup>-3</sup>

30

- Zone I, II, III, et IV (solvant faible) : pression 70 bars, masse volumique de l'éluant : 1050 kg.m<sup>-3</sup> ;



- Débits et concentrations des entrées/sorties :

Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
Débit massique kg/h	73	120	0	14	15	15	57
CF <sub>3</sub> Br kg/h	73	120	0	13	14,7	14,63	
<u>Produits</u>							
Débit kg/h	0	0	0	1	0,31	0,38	0,31
<u>Composition</u> <u>% .masse</u>							
2,5 dibromot	-	-	-	33	97,5	2,9	5,8
3,4 dibromot	-	-	-	33	2,4	83,5	2,8
2,3,4,5 tétrabromot	-	-	-	33	0,1	13,6	91,4

EXEMPLE 5c : (conforme à l'invention)

- régime à modulation de pression de l'éluant,  
isotherme à 80°C ;
- Zone 0 : pression 100 bars ; masse volumique de  
l'éluant : 1280 kg.m<sup>-3</sup> ;
- Zone I : pression 81 bars : masse volumique de  
l'éluant : 1150 kg.m<sup>-3</sup> ;
- Zone II : pression 76 bars ; masse volumique de  
l'éluant : 1100 kg.m<sup>-3</sup> ;
- Zone III : pression 68 bars : masse volumique de  
l'éluant : 950 kg.m<sup>-3</sup> ;

17

- Zone IV : pression 64 bars : masse volumique de l'éluant :  $900 \text{ kg.m}^{-3}$  ;

- Débits et concentrations des entrées/sorties ;

5	Flux	Appoint éluant IS	IR <sub>1</sub>	IR <sub>2</sub>	IA+B+C	SA	SB	SC
10	Débit massique kg/h	73	120	0	14	15	15	57
	CF <sub>3</sub> Br kg/h	73	120	0	13	14,67	14,6	56,73
	<u>Produits</u>							
	Débit kg/h	0	0	0	1	0,33	0,40	0,27
15	<u>Composition</u> <u>% masse</u>							
	2,5 dibromot	-	-	-	33	99,9	0,1	0,1
	3,4 dibromot	-	-	-	33	-	83,8	-
	2,3,4,5, tétrabromot	-	-	-	33	0,1	16,1	99,9

20

On constate que le régime à modulation de pression conduit à des fractions nettement plus pures que les autres régimes, le débit de solvant et le débit de charge traité restant les mêmes. Dans d'autres expériences, il a été montré

25 que ce régime à modulation de pression permet de traiter un débit de charge double de celui utilisé dans les exemples précédents tout en obtenant des fractions de puretés comparables à celles obtenues dans l'exemple 5b et supérieures à celles obtenues dans l'exemple 5a.

REMARQUE :

L'expérience a montré que quand on travaille avec un dispositif tel celui de la figure 4 (exemple 2) on obtient des résultats quantitatifs et qualitatifs très voisins de ceux obtenus selon l'exemple 1 et notamment aux exemples 4c et 5c ci-dessus.

De même, avec l'appareillage de la figure 5, les résultats quantitatifs et qualitatifs sont très voisins de ceux obtenus selon la demande antérieure de la déposante.

10 Mais dans ces cas (mise en oeuvre des appareillages des figures 4 et 5), les appareillages et leur utilisation sont simplifiés de façon appréciable.

Pour illustrer de façon plus détaillée les dispositifs conformes à l'invention, on se reportera à la figure 6  
15 représentant schématiquement le montage de deux zones, colonnes ou tronçons de colonnes  $C_k$  et  $C_{k+1}$ .

On retrouvera ici les éléments de la figure 3 de ladite demande antérieure.

Entre chaque paire de zones, de tronçons ou de colonnes  
20  $C_k$  et  $C_{k+1}$  on dispose deux vannes dont l'une est à passage total/fermeture totale (tout ou rien) dénommée  $V_k$  et une vanne de régulation permettant de réaliser la baisse de pression ou la détente souhaitée, dénommée  $U_k$ , de plus, deux vannes à passage total/fermeture totale (tout ou rien) sont connectées  
25 aux deux lignes d'aspiration A et de refoulement R du compresseur R (ou de la pompe éventuelle) et sont dénommées  $V'_k$  et  $V''_k$ . Avec ce système simple, on peut donc moduler les pressions dans toutes les colonnes de l'appareil, et en particulier déplacer les différentes zones susnommées afin de  
30 réaliser la mise en oeuvre du procédé objet de l'invention.

A cette disposition de la demande précédente, on ajoute les éléments suivants qui permettent notamment l'alimentation d'une partie de l'éluant (entre zones 0 et I des figures 2 à 4 par exemple) en utilisant, dans le dispositif schématisé sur la figure 6, les vannes à ouverture/fermeture totale ("tout ou rien")  $V'''$  et la vanne de régulation  $U_R$ ; ladite vanne  $U_R$  permet de détendre le fluide à la pression d'entrée dans la zone I (ligne notée  $R_2$ ) et peut avantageusement être manoeuvrée par régulation du débit dans cette branche de circuit ; lesdites vannes  $V'''$  sont manoeuvrées dans les mêmes conditions que les vannes  $V'_k$ . Si l'opérateur ne souhaite pas utiliser ce recyclage entre zones (0 et I figures 2 à 4), il peut fermer à la fois la vanne  $U_R$  et l'ensemble des vannes  $V'''$ , la totalité du fluide éluant étant alors distribuée par la ligne notée  $R_1$ .

En ce qui concerne la variante avec pompe  $p$  et séparateur  $S$ , afin d'alimenter cette pompe, on condense le solvant dans un échangeur de chaleur et on le stocke dans un réservoir intermédiaire qui permet d'obtenir un pompage plus régulier; le fluide comprimé issu de la pompe est ensuite porté à la température de travail grâce à un échangeur de chaleur. Le système est classiquement utilisé en extraction/fractionnement par fluide supercritique et n'a pas été représenté sur les figures.

## REVENDEICATIONS

1.- Dispositif de fractionnement de mélanges présentant un ensemble de  $n$  colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée, présentant au moins  $2k$  points d'injection et  $kq$  points de soutirage répartis le long de la série de colonnes ou de tronçons,  $k$ ,  $n$ ,  $p$  et  $q$  étant des entiers, la boucle étant formée de zones chromatographiques successives (O, I, II, III, IV) constituées chacune par au moins une colonne ou un tronçon ( $C_k$  ou  $C_{k+1}$ ), au moins un point ( $IR_1$  ou  $IR_2$ ) entre deux zones servant à l'injection d'éluant, au moins un point ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage de raffinat (SA) en aval dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection de mélange ( $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ), au moins un point de soutirage d'extract ( $SB$ ,  $SC$ ) en aval de chaque point d'injection d'éluant ( $IR_1$ ,  $IR_2$ ), un dispositif permettant de décaler dans le temps vers l'aval les points d'injection ( $IR_1$ ,  $IR_2$ ,  $IA+B$ ,  $IA+B+C$ ) et de soutirage ( $SA$ ,  $SB$ ,  $SC$ ) d'au moins un tronçon ou colonne, l'injection de l'éluant étant assurée à une pression supérieure à sa pression critique de sorte que les pressions dans les zones (O, I, II, III, IV) restent supérieures à cette pression critique, caractérisé par le fait que la pression décroît par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant ( $IR_1$ ) jusqu'au point de soutirage de recyclage (SR), le nombre de zones (O, I, II, III, IV) étant au moins égal à  $q+1$ .

2.- Dispositif selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le point de soutirage de raffinat le plus en aval (SA) est immédiatement suivi par un système de détente et de

séparation de la totalité de l'éluant et des composants les moins adsorbés et par un dispositif de remise en pression de l'éluant (K) pour réinjection en amont du point de soutirage d'extrait (SC,SB) le plus amont, ce qui permet de supprimer la zone IV.

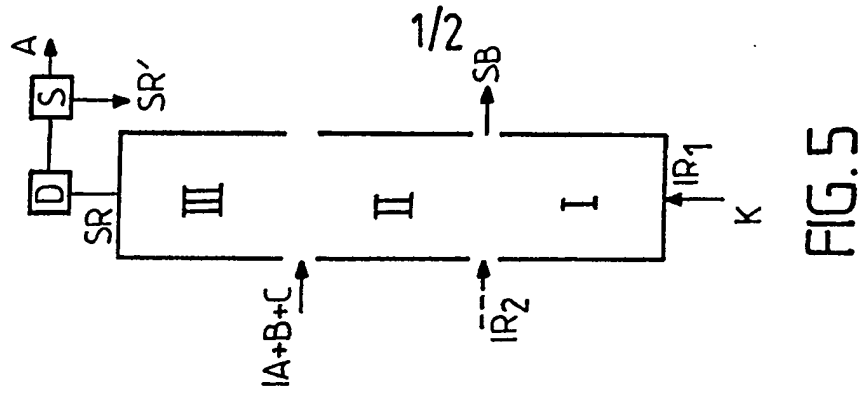
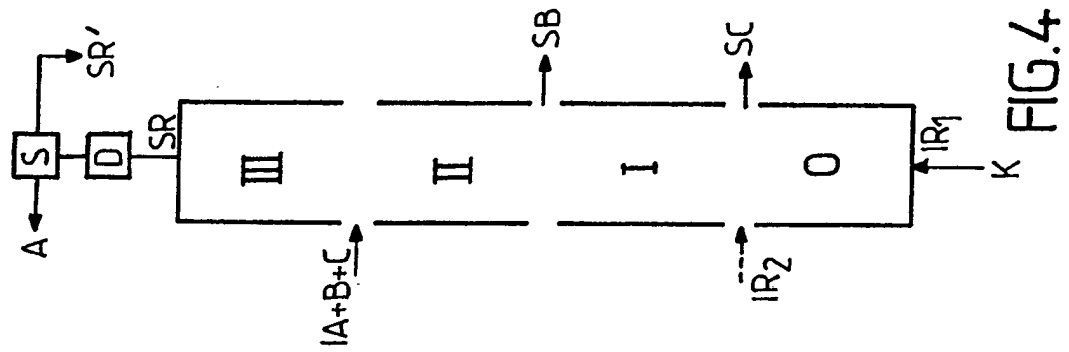
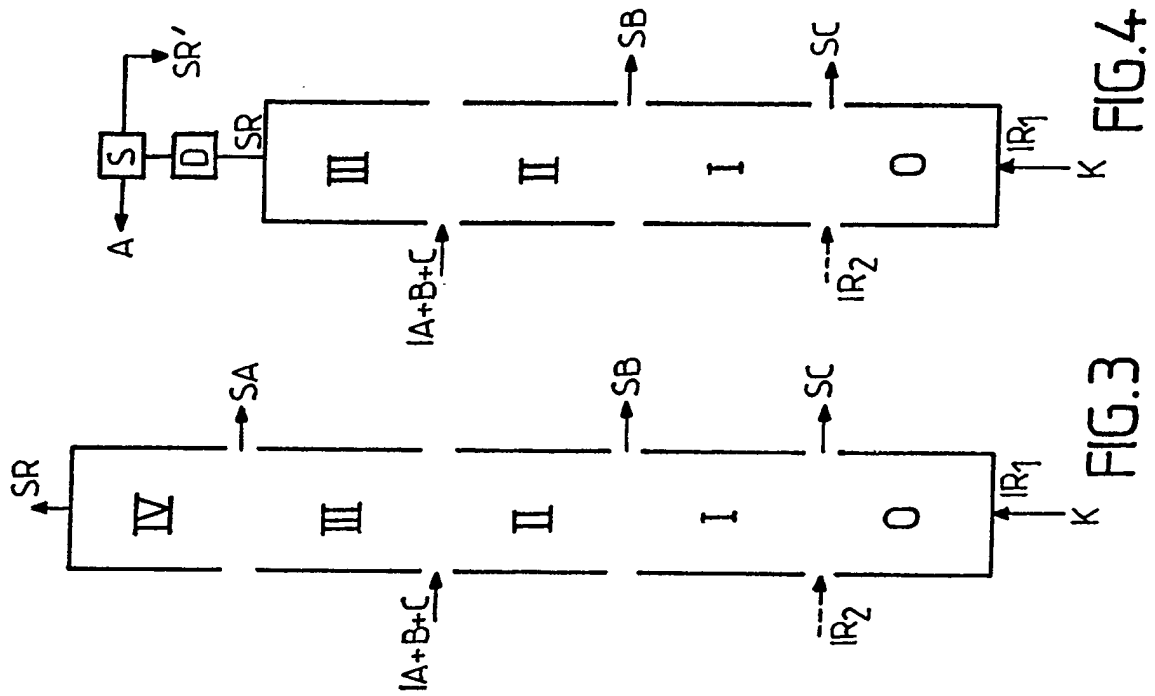
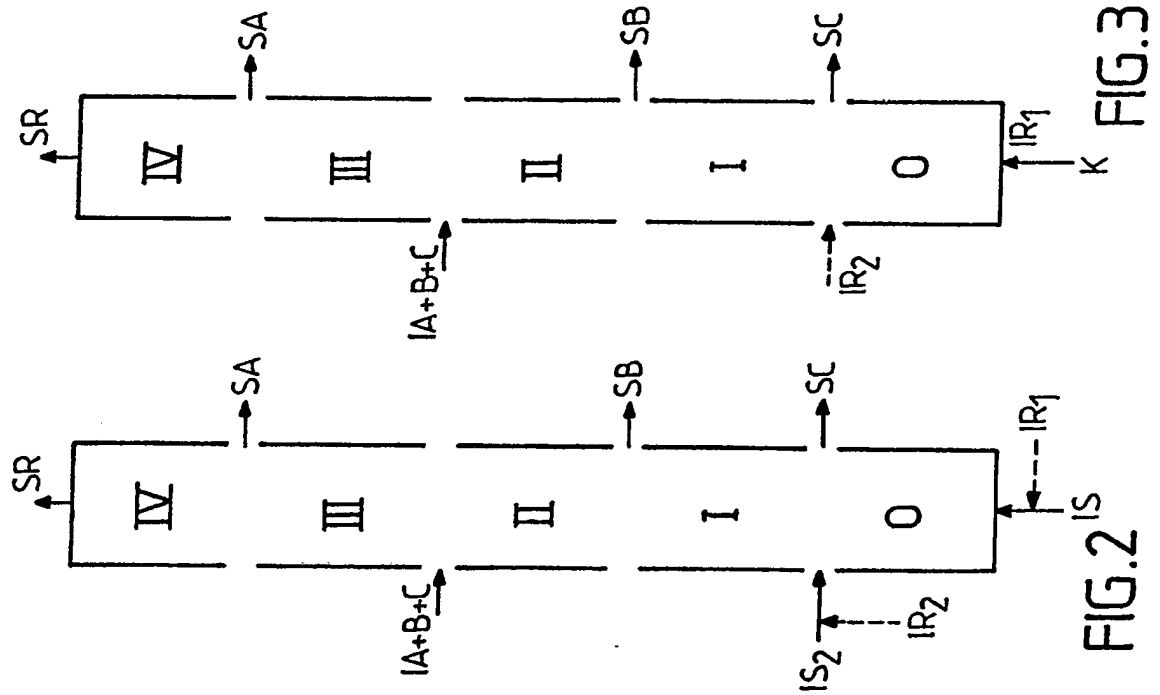
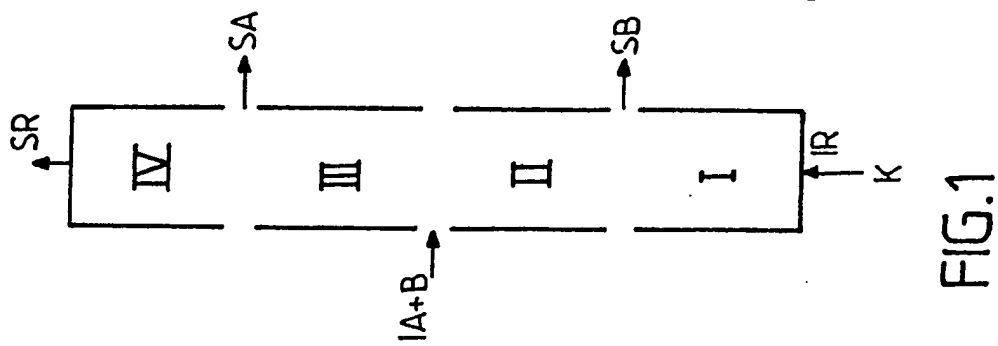
3.- Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé par le fait qu'au moins un autre point d'injection d'éluant ( $IR_2$ ) est prévu entre une zone à pression élevée (O) et la suivante (I).

4.- Procédé de mise en oeuvre du dispositif selon la revendication 1 caractérisé par le fait que dans un ensemble de n colonnes ou tronçons de colonnes montés en série et en boucle fermée, on injecte solvant et/ou mélange à fractionner en au moins  $2k$  points d'injection et  $kq$  points de soutirage répartis le long de la série de colonnes ou de tronçons, k, n, p et q étant des entiers, la boucle étant formée de zones chromatographiques successives (O, I, II, III, IV) constituées chacune par au moins une colonne ou un tronçon ( $C_k$  ou  $C_{k+1}$ ), au moins un point ( $IR_1$  ou  $IR_2$ ) entre deux zones servant à l'injection d'éluant, au moins un point (IA+B, IA+B+C) entre deux zones servant à l'injection du mélange à fractionner, au moins un point de soutirage de raffinat (SA) en aval dans le sens de circulation de l'éluant, de chaque point d'injection de mélange (IA+B, IA+B+C), au moins un point de soutirage d'extrait (SB,SC) en aval de chaque point d'injection d'élément ( $IR, IR_2$ ), procédé également selon lequel on décale dans le temps vers l'aval les points d'injection ( $IR_1, IR_2, IA+B, IA+B+C$ ) et de soutirage (SA, SB, SC) d'au moins un tronçon ou colonne, que l'on injecte l'éluant à une pression supérieure à sa pression critique de sorte que les pressions

dans les zones (O, I, II, III, IV) restent supérieures à cette pression critique, procédé caractérisé par le fait que la pression décroît par au moins un palier entre deux points de soutirage depuis l'injection amont de l'éluant ( $IR_1$ ) jusqu'au point de soutirage de recyclage (SR), le nombre de zones (O, I, II, III, IV) étant au moins égal à  $q+1$ .

5.- Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que, en aval du point de soutirage de raffinat le plus en aval (SA), on détend et on sépare la totalité de l'éluant et des composants les moins adsorbés, puis on remet en pression l'éluant pour réinjection en amont du point de soutirage d'extrait (SC,SB) le plus amont, ce qui permet de supprimer la zone IV.

6.- Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5 caractérisé par le fait que l'on injecte l'éluant en au moins un autre point ( $IR_2$ ) entre une zone à pression élevée (O) et la suivante (I).





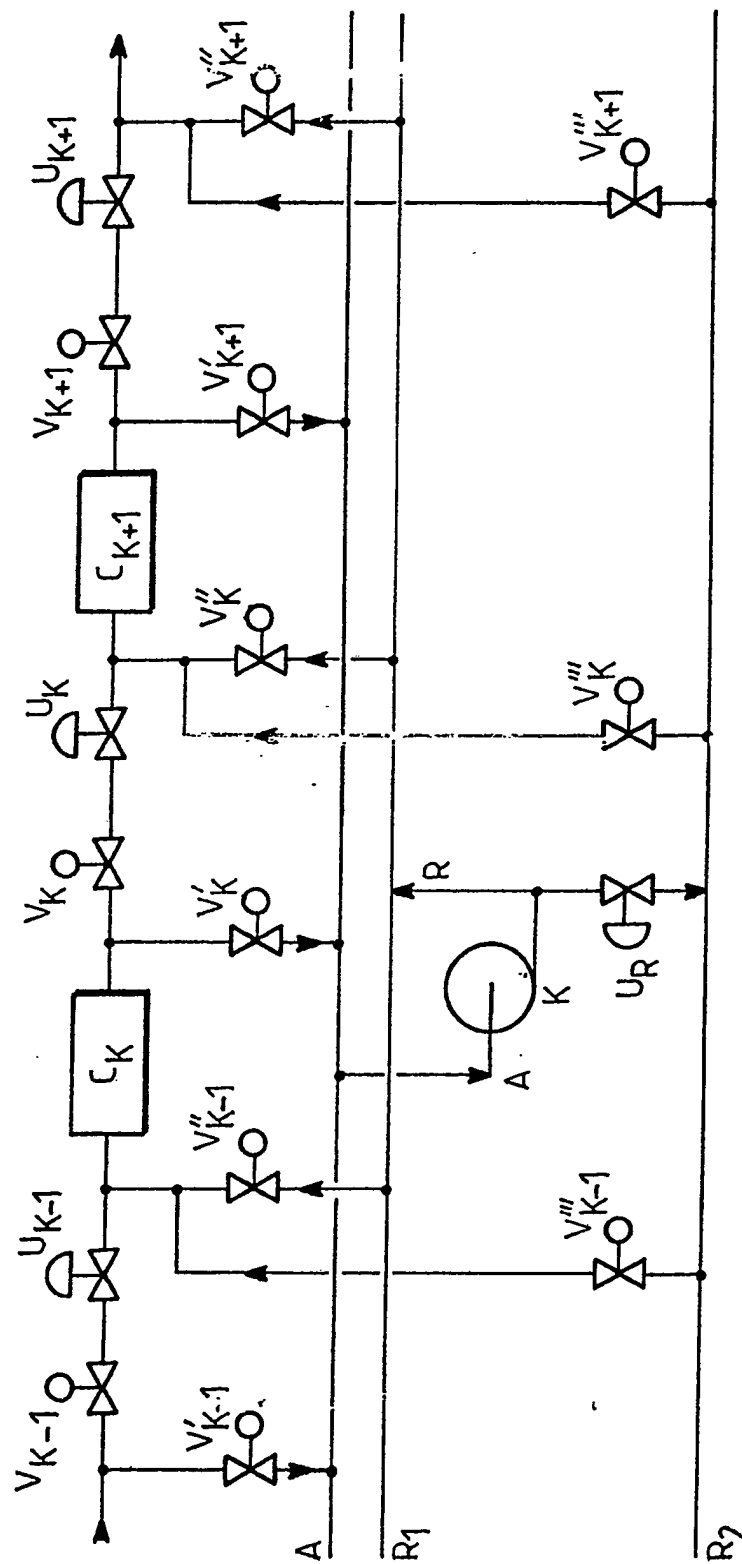


FIG. 6

**INSTITUT NATIONAL**  
**de la**  
**PROPRIETE INDUSTRIELLE**

## RAPPORT DE RECHERCHE

**établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche**

**N° d'enregistrement  
national**

FR 9209444  
FA 474097

[illegible]